

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-145255

(43)Date of publication of application : 20.08.1984

(51)Int.Cl.

C09B 31/072

C09B 45/28

(21)Application number : 58-017535

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 07.02.1983

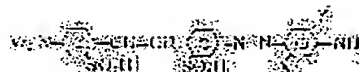
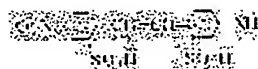
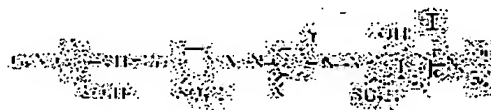
(72)Inventor : SATO GIICHI  
MATSUO TADASHI  
TABEI TATSU

## (54) WATER-SOLUBLE DISAZO COMPOUND

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a water-soluble disazo compd. which gives a polarizing film having excellent dichroism and fastness and makes it possible to greatly increase the range of its use which has been limited hitherto, consisting of a free acid having a specified structural formula, and to provide a copper complex salt thereof.

**CONSTITUTION:** The titled water-soluble disazo compd. is obtd. from a free acid of formula I (wherein X is H, methyl, methoxy, ethoxy; Y is methoxy, ethoxy; R1 is H, methyl, -C2H4OH, benzene, phthalic acid, benzenesulfonic acid). The compd. of formula II is diazotized and coupled with a compd. of formula III. The resulting monoazo compd. of formula IV is diazotized and coupled with a compd. of formula V to obtain the water-soluble disazo compd. of formula I. If desired, the compd. is treated with copper sulfate to obtain a copper complex salt.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

平2-61988

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 09 B 31/072  
45/28

識別記号

庁内整理番号

7433-4H  
7433-4H

⑭ 公告 平成2年(1990)12月21日

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 水溶性ジスアゾ化合物

⑯ 特 願 昭58-17535

⑰ 公 開 昭59-145255

⑱ 出 願 昭58(1983)2月7日

⑲ 昭59(1984)8月20日

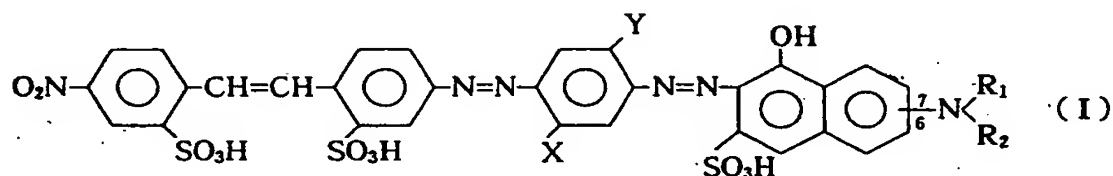
⑳ 発 明 者 佐 藤 義 一 東京都北区志茂5-10-5  
 ㉑ 発 明 者 松 尾 正 埼玉県鴻巣市箕田475-2  
 ㉒ 発 明 者 田 部 井 達 埼玉県北本市東間8丁目90-50  
 ㉓ 出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号  
 ㉔ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦  
 審 査 官 弘 賢 謙 二

1

2

㉕ 特許請求の範囲

1 遊離酸として一般式

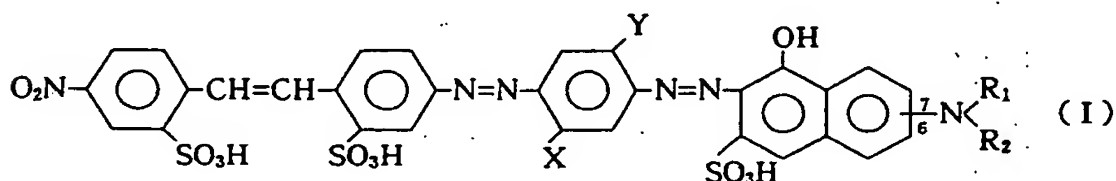
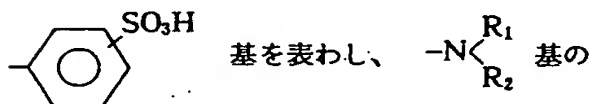
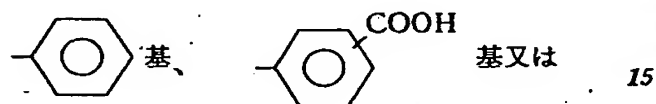


(式(I))においてXは水素原子、メチル基、  
 メトキシ基又はエトキシ基を、Yはメトキシ基又は  
 エトキシ基を、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基を、  
 R<sub>2</sub>は水素原子、メチル基、-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH基、

位置は6又は7位である)

で表わされる水溶性ジスアゾ化合物又はこの銅錯  
塩化合物。

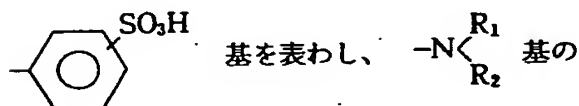
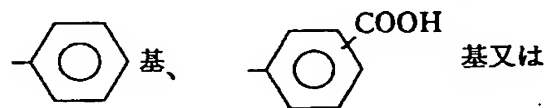
発明の詳細な説明

本発明は水溶性ジスアゾ化合物に関する。更に  
詳しくは遊離酸として一般式

3

4

(式 I) においてXは水素原子、メチル基、メトキシ基又はエトキシ基を、Yはメトキシ基又はエトキシ基を、 $R_1$ は水素原子又はメチル基を、 $R_2$ は水素原子、メチル基、 $-C_2H_4OH$ 基、



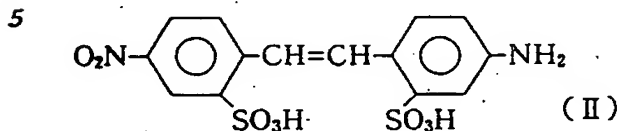
位置は6又は7位である。)で表わされる水溶性ジスアゾ化合物又はこの銅錯塩化合物に関する。

本発明の化合物はセルロース繊維の染色にも用いることが出来るが、主な使用目的は偏光膜の製造用である。従来、偏光膜用の着色剤としてはヨウ素が用いられているが、耐昇華性が劣り、熱安定性が低いので使用される分野が制限されていた。本発明の目的は耐久性の優れた偏光膜着色用\*

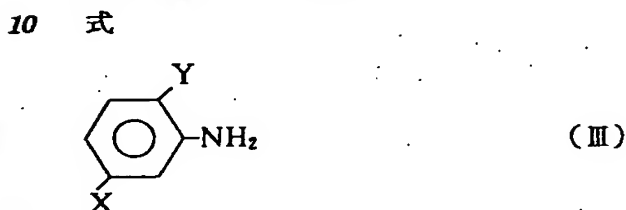
\*の化合物を提供することにある。

本発明の水溶性ジスアゾ化合物は一般的には次のように製造される。

即ち式



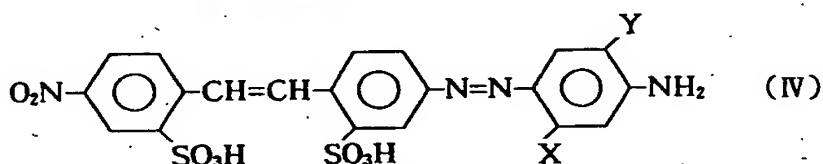
で示される化合物を常法によりジアゾ化し、



(式 III) 中XおよびYは前記と同じ意味を表わす。)

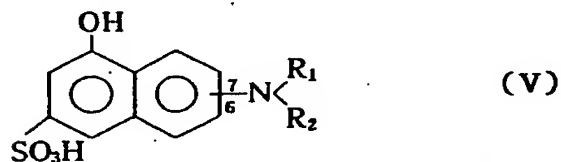
で示される化合物とカップリングし、

式



(式 IV) 中、XおよびYは前記と同じ意味を表わす。)

で示されるモノアゾ化合物を製造し、このものを更にジアゾ化して式



(式 V) 中、 $R_1$ ,  $R_2$ は前記と同じ意味を表

わし  $-N<\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$  は6-又は7-位に結合してい

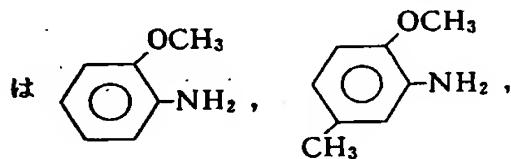
る)で示される化合物と常法によりカップリングし、式 I)の水溶性ジスアゾ化合物を製造する。更に必要に応じ硫酸銅等で処理して式 I)で示される化合物の銅錯塩化合物をえる。

式 I)の化合物は通常ナトリウム塩として製造するが、それらは遊離酸として、あるいはカリ

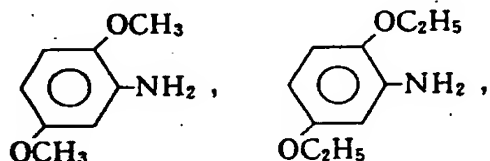
ウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、アルキルアミン、エタノールアミン類の塩として製造することが出来る。

式 III)に相当する化合物の具体的な例として

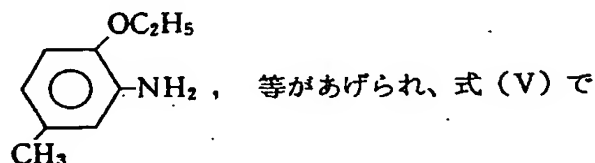
30



35



40



等があげられ、式 (V) で

示される化合物の具体的な例としては、J酸、N-メチルJ酸、N-2-ヒドロキシエチルJ酸、フェニールJ酸、N-メチルフェニールJ酸、(3又は4-カルボキシ)フェニールJ酸、N-メチル(3又は4-カルボキシ)フェニールJ酸、(3又は4-スルホ)フェニールJ酸、N-メチル(3又は4-スルホ)フェニールJ酸、γ酸、N-メチルγ酸、N-2-ヒドロキシエチルγ酸、フェニールγ酸、N-メチルフェニールγ酸、(3又は4-カルボキシ)フェニールγ酸、N-メチル(3又は4-カルボキシ)フェニールγ酸、(3又は4-スルホ)フェニールγ酸、N-メチル(3又は4-スルホ)フェニールγ酸等があげられる。

本発明の化合物は通常の染色法で木綿、スフ、ビスコース、レーヨン、紙、パルプなどのセルロース基質にも良く染着するのでこれらの基質の染色にも有用であるが、特に二色性を有する偏光膜用着色剤として価値がある。

従来、ヨウ素を偏光素子とする偏光膜は偏光率が高いこと、可視光全領域について光吸収性を有していること等の理由で広く用いられているが、堅牢性に乏しく熱あるいは光に曝露されると消色\*

\*したり昇華したりして効果が著しく低下する欠点がある。

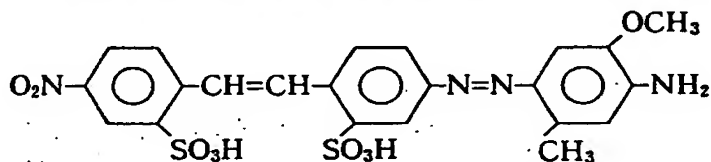
式(I)のジスアゾ化合物又はその銅錯塩化合物を偏光素子として用いるとこの様な欠点が解消され、二色性と堅牢性の優れた偏光膜を得ることが出来、従来限定されていた用途を大幅に拡大することが出来る。

偏光膜製造の為の素材としてはポリビニルアルコール、セロファン等の水酸基をもった合成又は天然のポリマー又はナイロンのようなポリアミド系樹脂又はリビニルアルコールと酢酸ビニルとの共重合物からえられる膜等が用いられる。

次に実施例により本発明をさらに詳しく説明する。これらの実施例に於て部は重量により、そして百分率は重量による。

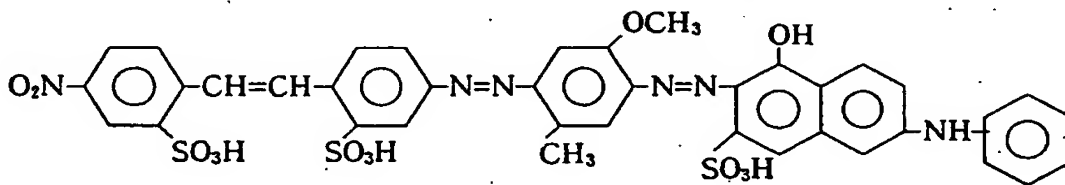
#### 実施例 1

4-ニトロ-4'-アミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸ソーダ57.7部を常法によりジアゾ化し、酢酸ソーダを中和剤として使用し2-メトキシ-5-メチルアニリン18.7部を塩酸水溶液に溶解したものにカップリングする。反応が終了したら塩酸で酸析し、ろ過、乾燥すれば67.9部のモノアゾ化合物(次式)が得られる。



このモノアゾ化合物67.9部を水1700部に苛性ソーダ11.7部と共に溶解し、この溶液に亜硝酸ソーダ10.3部を溶解する。別に水160部、35%塩酸73部で塩酸水溶液を作り、これに前記のモノアゾ化合物と苛性ソーダ、亜硝酸ソーダとの混合溶液を滴下して5~10℃でジアゾ化する。ジアゾ化が終了したら、スルファミン酸を加えて亜硝酸イオン\*

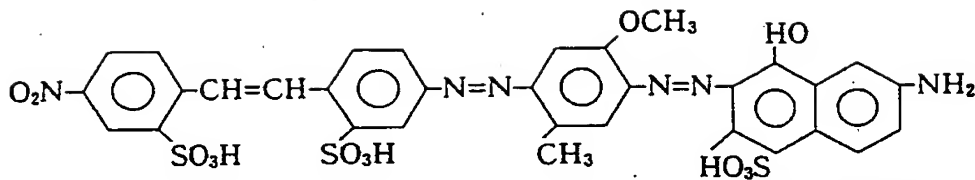
30 \*を消去する。フェニールJ酸40.3部を10%ソーダ灰水溶液1000部に溶解し、前記ジアゾニウム塩を加え5~10℃でカップリングする。一夜攪拌後生成した沈殿をろ別し乾燥すれば75.3部の次式の水溶性ジスアゾ化合物が得られる。このジスアゾ化合物をpH9.5の緩衝液に溶解した時のλ<sub>max</sub>は553nmであつた。



#### 実施例 2

実施例 1 においてフェニールJ酸40.3部の代りにγ酸30.5部を使用することを除いて実施例 1 と

同様にして69.2部の水溶性ジスアゾ化合物(次式)を得た。

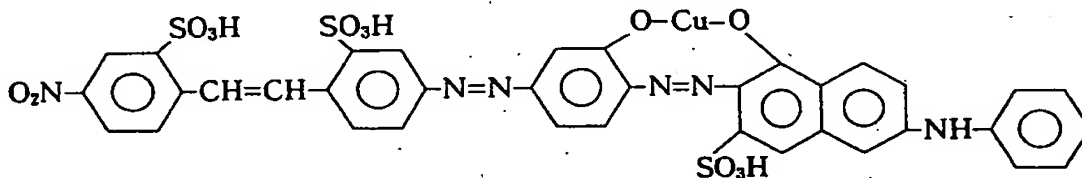


このものをpH9.5の緩衝液に溶解した時の $\lambda_{\max}$ は562nmであつた。

### 実施例 3

実施例1のジスアゾ化合物75.3部を1200部の水に溶解し $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の20%水溶液110部、N, 10 N-ジェタノールアミン60部、25%アンモニア水\*

\*15部を加え95℃で8時間処理した。少量の塩酸でこの反応液をpH9.0とし液容量に対し12%の食塩を加え生成した沈殿を分別乾燥して次式で示される銅錯塩化合物の粉末が得られた。この染料をpH 9.5の緩衝液に溶解した時の $\lambda_{\max}$ は、598nmであつた。



偏光膜の製造： ドクターコーター及び送風型乾燥機を備えたコーティング装置を用いて製膜したポリビニールアルコールフィルムを実施例1, 2又は3で得られた化合物10gを10ℓの水に溶解してえた40℃の溶液中に1.5分間浸漬した後流水で洗浄すると、青色に染色された膜が得られる。この膜をロール型延伸機を用いて縦方向に3.5倍に延伸して偏光膜を得た。この様にして得られた偏光膜の光線透過度を測定した結果を下表に示す。

化合物の種類	$Y_{\parallel}$ (%)	$Y_{\perp}$ (%)	$\rho$ (%)
実施例1の染料	49.13	35.63	73.23
実施例2の染料	50.13	37.87	72.95
実施例3の染料	45.48	32.54	73.68

〔注〕 表の値は波長380~740nmの範囲で求めた視感透過率で、 $Y_{\parallel}$ は単板、 $Y_{\perp}$ は延伸方向に2枚平行に重ね合わせた場合、また $Y_{\perp}$ は延伸方向に直交して重ね合わせた場合の値で示し、 $\rho$ は

$$\sqrt{\frac{Y_{\parallel} - Y_{\perp}}{Y_{\parallel} + Y_{\perp}}} \times 100(\%) \quad \text{の式よ}$$

り算出した値を示す。 $\rho$ の値が大きい程偏光膜としてすぐれていることを示す。

### 実施例 4~11

式(Ⅲ)および(V)の化合物として表に示された化合物を用い実施例1~3と同様にして製造したジスアゾ化合物又はそれらを銅錯塩化してえた化合物をpH9.5の緩衝液に溶解した時の $\lambda_{\max}$ およびそれらの化合物を用いて実施例3と同様に偏光膜を作製した場合の $\rho$ の値を以下の表に示した。

実施例	式(Ⅲ)の化合物	式(V)の化合物	銅錯塩化の有無
4	2-メトキシ5-メチルアニリン	J酸	なし
5	同上	J酸	あり
6	同上	(4-カルボキシ)フェニールγ酸	なし
7	2,5-ジメトキシアニリン	フェニールJ酸	なし
8	2-メトキシ5-メチルアニリン	N-2-ヒドロキシエチルγ酸	なし
9	同上	(4-カルボキシ)フェニールJ酸	なし
10	2,5-ジメトキシアニリン	γ酸	なし
11	同上	(4-カルボキシ)フェニールJ酸	なし

化合物の種類	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$Y_1(\%)$	$Y_{\parallel}(\%)$	$Y_{\perp}(\%)$	$\rho(\%)$
実施例4の化合物	543	42.95	30.54	6.51	80.55
実施例5の化合物	592	39.38	27.28	6.10	79.65
実施例6の化合物	494	39.79	26.12	5.14	81.92
実施例7の化合物	572	43.80	32.41	6.90	80.57
実施例8の化合物	*482, 577	39.85	27.60	3.30	88.67
実施例9の化合物	559	37.88	25.38	3.92	85.59
実施例10の化合物	575	44.93	32.43	8.09	77.51
実施例11の化合物	573	37.55	24.76	4.48	83.27

\* 2点で同じ吸光度を示した。

実施例 12~18

30 を製造し pH9.5の緩衝液に溶解しその $\lambda_{\max}$ を測定

実施例 1, 2, 3と同様に操作して表に示され

した。

る式(Ⅲ), (V)の化合物を用いジスアゾ化合物

結果は次表の通りである。

実施例	式(Ⅲ)の化合物	式(V)の化合物	銅錯塩化の有無	$\lambda_{\max}(\text{nm})$
12	2-メトキシ5-メチルアニリン	4-スルホフェニールγ酸	なし	571
13	2,5-ジメチルアニリン	3-スルホフェニールγ酸	なし	580
14	2-メトキシ5-メチルアニリン	N-メチルγ酸	なし	568
15	2,5-ジメトキシアニリン	4-カルボキシフェニールγ酸	なし	582
16	同上	4-スルホフェニールJ酸	あり	608

11

12

実施例	式(Ⅲ)の化合物	式(V)の化合物	銅錯塩化の有無	$\lambda_{\max}(\text{nm})$
17	2-メトキシ-5-メチルアニリン	N,N-ジメチルJ酸	あり	603
18	2,5-ジエトキシアニリン	フェニールJ酸	なし	575